Über Borstähle.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Gerhard Hannesen

aus Duisburg-Ruhrort.

Göttingen 1914.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1914.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. TAMMANN.

Sonderabdruck
aus „Zeitschrift für anorganische Chemie“
Band 89.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Meinem lieben Vater
und dem Andenken meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0023

Über die Legierungen des Eisens mit Bor liegen zur Zeit nur wenige Veröffentlichungen vor, und unsere Kenntnisse über das System Eisen—Bor sind derartig gering, daß es sich wohl verlohnte, einmal eine thermische und mikroskopische Untersuchung dieses Systems in Angriff zu nehmen.

Die älteste Angabe über Bor-Eisenlegierungen rührt von Troost und Hautefeuille[1]) her, welche erwähnen, daß Eisen mit einem Gehalt von 11% Bor noch etwas hämmerbar sei, während es bei einem Gehalt von 23% Bor sehr spröde und deshalb nicht mehr zu bearbeiten sei.

Dann hat Warren[2] auf folgende Weise Bor-Eisenlegierungen hergestellt: Durch Vermischen von Boraxlösung mit Eisenchlorürlösung erhielt er einen Niederschlag von Ferroborat. Diesen Niederschlag trocknete er sorgfältig, reduzierte ihn mit Holzkohle, und erhielt so eine Eisenlegierung mit etwa 4—5% Bor. Sie war „in Säuren wenig löslich, ritzte Glas, hatte den Bruch des Mangans und den Schmelzpunkt des Gußeisens". Durch Zusammenschmelzen einer Unze dieser Legierung mit zwei Pfund Eisen behält das Metall denselben Bruch, wie das 4—5% Bor enthaltende Boreisen. Demnach „übt die geringe Menge Bor einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens aus". Diese Angaben Warrens haben sich durch die nachstehenden Untersuchungen vollauf bestätigt.

Moissan[3] gibt an, daß Bor und Silicium den Kohlenstoff in geschmolzenem Gußeisen oder in einem geschmolzenen Eisencarbid glatt austreiben.

Moissan hat z. B. 10 g weiches Roheisen mit 3.18% C zusammengeschmolzen mit 2.5 g Bor, und erhielt einen Regulus, der

[1] *Compt. rend.* **81** (1875), 1263.
[2] *Chem. News.* **68** (1893), 200.
[3] *Compt. rend.* **119** (1894), 1172.

mit einer Schicht Graphit bedeckt war. Der Regulus enthielt nur noch 0.27 % Kohlenstoff.

Die ersten thermischen Angaben über Bor-Eisenlegierungen finden wir ebenfalls bei Moissan[1]. Er schreibt: „Der Schmelzpunkt einer Legierung mit 9 % Bor liegt bei 1050°. Beim Steigen des Borgehaltes auf 15—20 % steigt auch der Schmelzpunkt der Schmelze bedeutend.“ Durch Restanalyse fand Moissan die Verbindung FeB, und behauptet, dies sei die einzige Verbindung, die Bor und Eisen miteinander eingingen.

Wenn man von Osmond[2] absieht, der erwähnt, daß Bor ebenso wie Kohlenstoff auf das Eisen einwirke, und demzufolge die γ-Umwandlung des Eisens auf 815—805°, teilweise auch auf 735—725° herabsinke, dabei aber versäumt, die Analyse seines Produktes anzugeben, so ist wiederum Moissan[3] der erste und einzige, der eine Abkühlungskurve über den in Frage stehenden Gegenstand veröffentlicht hat. Moissan beobachtete den Verlauf der Abkühlung bei einer Legierung, die außer Spuren von Silicium, Phosphor und Schwefel, 0.58 % Bor, 0.17 % Kohlenstoff und 0.3 % Mangan enthielt. Er beobachtete dabei einen sehr deutlichen Knick bei 1140°, und dann noch schwache Knicke bei 1040°, 830°, 730° und 660°. Daß diese Daten durchaus nicht mit den unten angegebenen übereinstimmen, darf nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß die von Moissan untersuchte Legierung 0.17 % Kohlenstoff enthielt, während das von mir benutzte Eisen einen Gehalt von nur 0,07 % Kohlenstoff hatte. Bei dem großen Einfluß, den schon geringe Beimengungen von Kohlenstoff ausüben, darf man wohl mit Recht das von Moissan untersuchte Produkt als eine Legierung des ternären Systems Eisen—Bor—Kohlenstoff ansprechen, und es erscheint somit selbstverständlich, daß die Abkühlungskurve dieser Legierung keine vergleichbaren Resultate liefert.

In einer weiteren Arbeit[4] veröffentlicht Moissan drei Methoden zur Darstellung von BFe:

1. Einwirkung von Borchlorid auf reduziertes Eisen. Es entstand ein graues Pulver von Boreisen.

---

[1] *Compt. rend.* **120** (1895), 173.

[2] *Compt. rend.* **110** (1890), 242.

[3] *Compt. rend.* **120** (1895), 130.

[4] *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **13** (1895), 956. Vgl. auch: Moissan, Traité de chimie minérale, IV, 390.

2. Direkte Vereinigung von reduziertem Eisen und amorphem Bor in Wasserstoffatmosphäre.

3. Erhitzen von Bor und schwedischem Eisen im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel.

Eigenschaften des FeB: Graue, etwas gelbliche Kristalle. Unveränderlich an trockener Luft. An feuchter Luft bedecken sie sich mit einer ockerfarbigen Schicht.

Warren hat in einer zweiten Arbeit[1] seine ersten Angaben wiederholt.

Dann ließ sich Baker[2] ein Verfahren zur Herstellung von Bormetallen patentieren, worüber sich im Chemischen Centralblatt[3] folgende Angaben finden: Man erhitzt borsaures Calcium (z. B. Pandermit) in Gegenwart von Kohle und des Metalles (z. B. Fe, Ni, Cr, Wo usw.), dessen Borid hergestellt werden soll, auf eine hohe Temperatur. Statt des Metalles kann man auch eine Verbindung desselben benutzen, unter Zuschlag von Kohle. Aus Pandermit, $4CaO.5B_2O_3$, Eisen und Kohle gewinnt man neben Calciumcarbid und Kohlenoxyd, je nach den Mengenverhältnissen FeB, Fe_2B_3 oder FeB_2.

Binet du Jassonneix[4] schmolz reduziertes Eisen mit amorphem Bor, zu Pastillen zusammengepreßt, entweder im Porzellanrohr im Windofen oder im Magnesiatiegel im elektrischen Ofen zusammen und erhielt so außer der von Moissan[5] bereits beschriebenen Verbindung FeB zwei weitere Boride von der Zusammensetzung Fe_2B und FeB_2, von denen das letztere „die obere Grenze der Verbindungsfähigkeit der beiden Elemente in Gegenwart von Kohlenstoff repräsentiert". Über die Eigenschaften der beiden neuen Boride sagt der Verfasser folgendes aus: Das Borid Fe_2B oxydiert sich an trockener Luft erst bei beginnender Rotglut, ist dagegen in feuchter Luft schon in der Kälte sehr unbeständig. Es ist gegen kalte verdünnte und konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure beständig, dagegen beim Erhitzen in denselben Säuren langsam löslich. Es ist löslich in heißer, verdünnter Salpetersäure, und wird von kalter, konzentrierter Salpetersäure lebhaft angegriffen.

Das Borid FeB_2 läßt sich nur im elektrischen Ofen darstellen.

---

[1] *Chem. News.* **75** (1897), 91.

[2] Patent, Kl. 40b, Nr. 126492. 1. II. 1900.

[3] *Centr. Blatt* 1901, II, 1375.

[4] *Compt. rend.* **145** (1907). 121.

[5] *Compt. rend.* **120** (1895), 173.

Dabei tritt jedoch der Kohlenstoff der Ofengase mit in Reaktion, und dadurch entsteht ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen des Eisens, Kohlenstoffs und Bors. FeB_2 ist etwas gelblich, hart und brüchig; es ritzt Quarz. Es oxydiert sich sehr langsam an feuchter Luft. Es ist unlöslich in kalter und heißer verdünnter Salzsäure, sehr langsam löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, und leicht löslich in Salpetersäure unter Zurücklassung von Borkohlenstoff.

J. Hoffmann[1] gibt an, daß Königswasser von dem Goldschmidtschen Ferrobor nur ein Borid von der hauptsächlichen Zusammensetzung Fe_3B_4 löst. Der in Königswasser unlösliche Teil enthält indirekt ermittelt 24.26 % B und 75.73 % Fe. Dieses säurefeste Borid liegt also seiner Zusammensetzung nach zwischen Fe_2B_3 (= 22.75 % B) und FeB_2 (= 28.20 % B).

Léon Guillet[2] untersuchte Borstähle bis zu einem Höchstgehalt von 1,5 % Bor. Nach ihm bestehen die normalen Borstähle aus einer festen Eisen-Borlösung mit sehr geringem Borgehalt, aus einem perlitähnlichen Körper und einem besonderen Körper, anscheinend einem Eisenborcarbid. Es erübrigt sich, näher auf diese Arbeit einzugehen, da es sich hier um stark kohlenstoffhaltige Produkte handelt (0,2 % — 0,6 % C).

Herstellung der Legierungen.

Zunächst wurde versucht, Bor-Eisenlegierungen aluminothermisch herzustellen, d. h. durch Abbrennen eines Gemisches von Eisenoxyd, Bortrioxyd und Aluminiumgries. Es gelang jedoch nur bei geringen Borkonzentrationen, eine gute Ausbeute zu erzielen. So betrug bei einem Gehalt von 4.7 % Bor die Ausbeute nur noch 68.6 % der theoretisch verlangten Ausbeute. Bei höheren Borkonzentrationen schmolz das Reaktionsprodukt nicht mehr zu einem Regulus zusammen, sondern fand sich in dem ganzen Schmelzkuchen in kleinen Kügelchen versprengt. Dadurch gelangten notwendigerweise soviel Verunreinigungen in die Legierungen (in einer Probe wurden 10.23 % Aluminium nachgewiesen!), daß die auf diese Weise erhaltenen Produkte für den vorliegenden Zweck nicht zu verwenden waren.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 361.
[2] *Compt. rend.* **144** (1907), 1049.

Die Legierungen wurden nun hergestellt durch Zusammenschmelzen von Goldschmidt schem Ferrobor mit Krupp schem Flußeisen.

Über die Analyse des Ferrobor.

Über die Trennung des Bors von Eisen in Eisenboriden war bisher nur eine Methode bekannt. Es ist dies die alte Methode der Borsäurebestimmung von Rosenbladt-Gooch[1], welche darauf beruht, die Borsäure durch Destillation als Borsäuremethylester von den übrigen Bestandteilen der zu analysierenden Substanz zu trennen. Fängt man den Borsäuremethylester über einer gewogenen Menge Kalk bei Gegenwart von Wasser auf, so wird er vollständig verseift, und die entstandene Borsäure verbindet sich mit dem Kalk zu Calciumborat. Verdampft man nun zur Trockne, glüht und wägt, so gibt die Gewichtszunahme die Menge des B_2O_3 an. Die Umständlichkeit dieser Methode (muß man doch die Destillation mindestens fünfmal wiederholen, ehe man sicher sein kann, die Borsäure quantitativ in die Vorlage übergeführt zu haben) legte den Wunsch nahe, eine einfachere und vor allem schnellere Methode der Borsäurebestimmung aufzufinden.

Nach S. Hilpert[2] gelingt es, mit angefeuchtetem Sauerstoff eine Reihe von organischen Stoffen glatt zu verbrennen, die mit trockenem Sauerstoff nur schwer oder garnicht zu verbrennen sind.

Die Analysen wurden folgendermaßen ausgeführt: Das feingepulverte Ferrobor wurde in einem Platinschiffchen eingewogen und im Verbrennungsrohr unter Durchleiten eines langsamen Stromes von feuchtem Sauerstoff erhitzt. Bei beginnender Rotglut glimmte das Ferrobor an einer Stelle hell auf. Diese Verglimmung wanderte innerhalb weniger Sekunden über das ganze Ferrobor hinweg. Nach der Verbrennung hatte sich die vorher schwarze Färbung in eine rotbraune geändert. Das Oxydationsprodukt war mit einer weissen Haut überzogen. Die Borsäure wurde von dem Eisenoxyd durch Extraktion mit heißem Wasser getrennt, das Eisenoxyd gewogen und die Borsäurelösung nach der bekannten Methode von Jörgensen[3] mit $^1/_{10}$-norm. KOH unter Zusatz von Glyzerin titriert.

Diese Methode ergab zunächst keine befriedigenden Resultate. Erst als die Verbrennungstemperatur auf 850—900° gesteigert

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **26** (1887), 18 u. 364.

[2] *Berichte* **46** (1913), 949.

[3] *Zeitschr. Nahrungsm.* **9**, 389 und *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 5.

wurde, als man ferner das Verbrennungsrohr nach der Verbrennung mit heißem Wasser ausspülte, endlich noch einen mit Wasser beschickten Geisslerschen Apparat an das Verbrennungsrohr anschloß, und beide Wassermengen mit der zu titrierenden Lösung vereinigte, erwies sich die beschriebene Methode als durchaus brauchbar zur Analyse von Bor-Eisenlegierungen.

Einen Übelstand hatte die Methode jedoch immer noch: es kam gelegentlich vor, daß das Oxydationsprodukt nach der Verbrennung derartig fest am Boden des Platinschiffchens angebackt war, daß es trotz längerer Behandlung mit siedendem Wasser nicht möglich war, es quantitativ vom Schiffchen loszulösen. Diese Erscheinung trat ganz unregelmäßig auf, und es war kein Zusammenhang zwischen ihr und dem Borgehalt der jeweiligen Legierung festzustellen. Ebensowenig bestand eine Beziehung zwischen dem Anbacken und der später ermittelten Zusammensetzung der Legierungen.

Inzwischen hatte Wedekind[1] eine neue, fast ebenso einfache und schnelle Methode zur Analyse von Boriden angegeben. Der wesentliche Unterschied zwischen dieser und der oben beschriebenen Methode besteht darin, daß die Borlegierung statt mit Sauerstoff erhitzt, mit Soda aufgeschlossen wird. Aus dem Schmelzkuchen läßt sich dann die Borsäure von dem Eisenoxyd durch Extraktion mit heißem Wasser trennen. Das die Borsäure enthaltende Filtrat wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, und am Rückflußkühler eine Stunde lang gekocht, um alle Kohlensäure zu entfernen, ohne Borsäure zu verlieren. Dann wird mit $^1/_{10}$-norm. KOH neutralisiert (Indikator: Methylorange), und endlich unter Zusatz von Phenolphtalein die Borsäure bei Gegenwart von Glyzerin in der üblichen Weise titriert.

Nach dieser Methode wurde das Goldschmidtsche Ferrobor analysiert, und es ergab sich:

78.02 %	Fe
21.13 %	B
0.96 %	Al
100.11 %	

Als Ausgangsmaterialien standen also zur Verfügung:

1. Das Goldschmidtsche Ferrobor von der oben angegebenen Zusammensetzung.

[1] *Berichte* **46** (1913), 1202.

2. Kruppsches Flußeisen, welches folgende Beimengungen enthielt:[1]

C . . .	0.07 %
Si . . .	0.09 %
Mn . . .	0.08 %
P . . .	0.01 %
S . . .	0.015 %
Cu . . .	0.023 %

Die Schmelzungen wurden in Schmelzrohren von W. Haldenwanger ausgeführt, und zwar erwies sich die mit „E 2“ bezeichnete Sorte als besonders geeignet. Zum Schutze des Thermoelementes dienten von derselben Firma bezogene glasierte Schutzrohre. Mit diesen Schutzrohren gelang es in vielen Fällen, eine Abkühlungskurve ohne Beschädigung des Thermoelementes aufzunehmen. Auf keinen Fall war es aber möglich, mit demselben Schutzrohre zwei Abkühlungskurven aufzunehmen, war doch schon bei einmaliger Benutzung eine große Anzahl von Fehlversuchen zu verzeichnen.

Das Zusammenschmelzen der Komponenten wurde auf folgende Weise ausgeführt: Das Ferrobor wurde, als das spezifisch leichtere, zu unterst in das Schmelzrohr gebracht, und darauf das Eisen hinzugefügt. Nach dem Schmelzen wurde mit einem Magnesiastäbchen sorgfältig umgerührt. Durch diese Art der Schichtung wurde erreicht, daß das leichtere Ferrobor in dem geschmolzenen Eisen langsam emporstieg, wodurch eine bessere und schnellere Durchmischung der beiden Komponenten gewährleistet wurde. Trotzdem war in manchen Fällen, besonders bei kleinen Borkonzentrationen, noch ein ein- bis zweimaliges Umschmelzen notwendig, ehe die Legierung vollkommen gleichmäßig zusammengeschmolzen war.

Die Schmelzungen wurden in einer Atmosphäre von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff ausgeführt. Es ist zwar nicht zu empfehlen, bei 1200° übersteigenden Temperaturen Wasserstoff als schützende Atmosphäre zu benutzen, es blieb jedoch nichts anderes übrig, da Stickstoff wegen der Bildung von Bornitrid nicht in Frage kommen konnte. Wahrscheinlich sind also die vielen Fehlversuche wenigstens teilweise auf das Konto des Wasserstoffes zu setzen. Die Legierungen mit 0.125 %, 0.25 %, 0.375 % und 0.5 % Borgehalt zeigten bei der primären Ausscheidung starke Unterkühlungen (bis zu 70°); es gelang jedoch, diesen Übelstand durch Impfen vollständig zu beseitigen. Bei den Legierungen mit höherem Borgehalt als 0.5 % wurden keine Unterkühlungen beobachtet.

[1] Vgl. Raydt u. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **83**, (1913), 257.

Besondere Schwierigkeiten werden bei der Herstellung der Legierungen mit mehr als 4 % Bor durch folgenden Umstand verursacht: Erhitzt man etwa 10 Minuten lang diese Legierungen auf 1400 bis 1500°, so scheiden sich aus den Schmelzen pulverförmige Massen aus, deren Menge mit steigendem Borgehalt zunimmt. Dieses graue, metallische Pulver, dessen Menge mit wachsender Erhitzungsdauer zunimmt, enthält aber weder Bornitrid noch Bortrioxyd. Aus einer Legierung mit 5 % Bor hatten sich 2.5 g des grauen Pulvers gebildet, welches 7.73 % Bor enthielt.

Es wäre möglich, daß sich bei längerem Erhitzen der Legierungen mit mehr als 4 % Bor eine besonders stabile Borverbindung von viel höherem Schmelzpunkte, als die Verbindung Fe_5B_2, aus der Schmelze ausscheidet. Ich bin dieser merkwürdigen Reaktion nicht weiter nachgegangen, sondern habe durch schnelles Zusammenschmelzen des Ferrobors mit dem Eisen die Bildung des grauen, metallischen Pulvers vermieden.

Ich habe mich bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms auf die Legierungen von 0—8.5 % Bor beschränken müssen: Erstens, weil die Temperatur des Beginnes der Kristallisation der Legierung mit 10 % Bor schon über 1550° liegt, und zweitens, weil diese Legierung, und erst recht die Legierungen mit noch höherem Borgehalte, ausserordentlich schnell auf die Schmelzrohre und auf die Schutzrohre des Thermoelementes einwirken. Auch sind die Le-

Tabelle 1.

Nr.	Gew.-% Eisen	Gew.-% Bor	Beginn d. Kristall. bei C°	Ende d. Kristall. bei C°	Eutekt. Krist. Temp. in C°	Eutekt. Krist. Zeit in Sek.	Umw. von δ in γ bei C°	Umw. von γ in β bei C°	Umw. von β in α bei C°	Umw. von γ in α Temp. in C°	Umw. von γ in α Zeit in Sek.
1	100.0	0.0	1522° Smp. des Eisens				1414°	895°	800°	—	—
2	99.875	0.125	1515	1494°	—		1408	857	760	—	—
3	99.75	0.25	1505	1440	1100°		—	845	746	—	—
4	99.625	0.375	1492	—	1160		1410	805	749	714	5
5	99.5	0.5	1483	—	1142		—	—	747	713	15
6	99.38	0.62	1470	—	1154		1395	730	—	712	10
7	99 25	0.75	1457	—	1091		1400	—	—	713	50
8	99.0	1.0	1440	—	1163	17	—	—	—	713	70
9	98.0	2.0	1363	—	1157	35	—	—	—	713	55
10	97.0	3.0	1210	—	1165	90	—	—	—	713	55
11	96.0	4.0	—	—	1170	100	—	—	—	708	50
12	95.0	5.0	1237	—	1166	80	—	—	—	713	40
13	93.84	6.16	1332	—	1158	20	—	—	—	697	20
14	93.5	6.5	1350	—	1167	30	—	—	—	713	5
15	92.5	7.5	1351 Smp. d. Verb. Fe_5B_2				—	—	—	—	—
16	91.5	8.5	1295	—	1015	8	—	—	—	—	—

gierungen mit mehr als 7 % Bor außerordentlich hart, und dazu spröde, so daß nur sehr schwierig zur mikroskopischen Untersuchung brauchbare Schliffe derselben hergestellt werden konnten.

Der Verlauf der Abkühlung wurde stets bis 500° herab verfolgt, um sicher zu sein, daß keine Reaktion im kristallisierten Zustande übersehen wurde. Die Versuche wurden sämtlich mit 20 g Legierung angestellt.

Die Resultate der thermischen Analyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und in Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Das Zustandsdiagramm der Eisen-Borlegierungen.

a) Die Kristallisation der Eisen-Borschmelzen.

In dem von mir untersuchten Konzentrationsgebiete der Eisen-Borlegierungen mit 0—8.5 % Bor handelt es sich um die Ausscheidung von drei Kristallarten aus den Schmelzen. Von 0—1.38 % Bor kristallisieren zuerst Mischkristalle des δ-Eisens, von 1.38 bis 4 % Bor Mischkristalle des γ-Eisens, und von 4—8.5 % Bor kristallisiert primär die Verbindung Fe_5B_2.

Die Kurve des Beginnes der Kristallisation der δ-Mischkristalle ist die Kurve AT, und die Kurve des Beginnes der Kristallisation der γ-Mischkristalle ist die Kurve BT. Diese beiden Kurven sollten sich im Punkte T unter einem kleinen Winkel schneiden. In der Zeichnung ist durch die gefundenen Punkte des Beginnes der Kristallisation eine Kurve, ohne Rücksicht auf den bei T zu vermutenden Knick, die Kurve AB hindurchgezogen. Die Temperatur des Knickes auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 3 % Bor liegt etwa 50° tiefer, als zu erwarten war. Eine Unterkühlung zu Beginn der Kristallisation war auf der betreffenden Abkühlungskurve nicht zu beobachten.

Auf den Abkühlungskurven des Kruppschen Eisens wurden im hiesigen Institute in der Regel geringe Haltepunkte bei etwa 1415° gefunden.[1] Neuerdings sind auch von R. Ruer diese Haltepunkte gefunden worden. Auch hat R. Ruer in Gemeinschaft mit K. Kaneko und K. Fick den Einfluß von Kupfer- und Kobaltzusatz auf die Temperaturen dieser Haltepunkte bestimmt.[2] In neuester Zeit haben Ruer und Klesper[3] nachgewiesen, daß die Temperatur dieser

[1] Vgl. z. B. *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 373.

[2] *Ferrum* 11 II, 33 u. 39.

[3] *Ferrum* 11 IX, 257.

Haltepunkte durch Zusatz von Kohlenstoff erhöht wird. Dem thermischen Effekt im kristallisierten Eisen bei 1415° entspricht die Umwandlung des δ-Eisens in γ-Eisen. Auf den Abkühlungskurven meiner Legierungen habe ich den der Umwandlung des δ-Mischkristalles in γ-Mischkristall entsprechenden Haltepunkt bei den Legierungen mit 0 %, 0.125 %, 0.375 %, 0.62 % und 0.75 % Bor

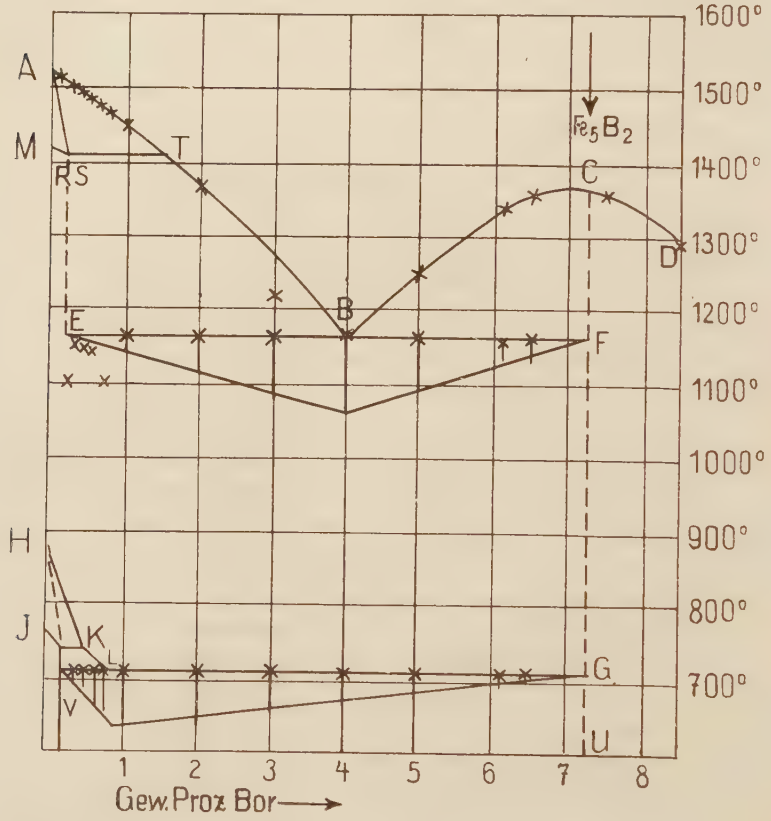

Fig. 1.

gefunden. Bei den höheren Borkonzentrationen ist dieser Haltepunkt nicht gefunden worden, weil die Menge des ausgeschiedenen δ-Eisens mit wachsendem Borgehalt abnimmt. In den Legierungen mit 0.25 und 0.5 % Bor wurde der betreffende Haltepunkt nicht gefunden. Derselbe scheint also auch hin und wieder auszubleiben. Ob er deshalb ausbleibt, weil auch über 1415° an stelle von δ-Mischkristallen auch γ-Mischkristalle aus den Schmelzen kristallisieren

können, oder ob es sich hier um eine Unterkühlung des δ-Mischkristalles handelt, mag dahingestellt bleiben.

Die Temperaturen der gefundenen thermischen Effekte auf den Abkühlungskurven unterscheiden sich nur wenig voneinander. Sie liegen zwischen 1395 und 1414°. Auf Grund der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten sind die den gefundenen thermischen

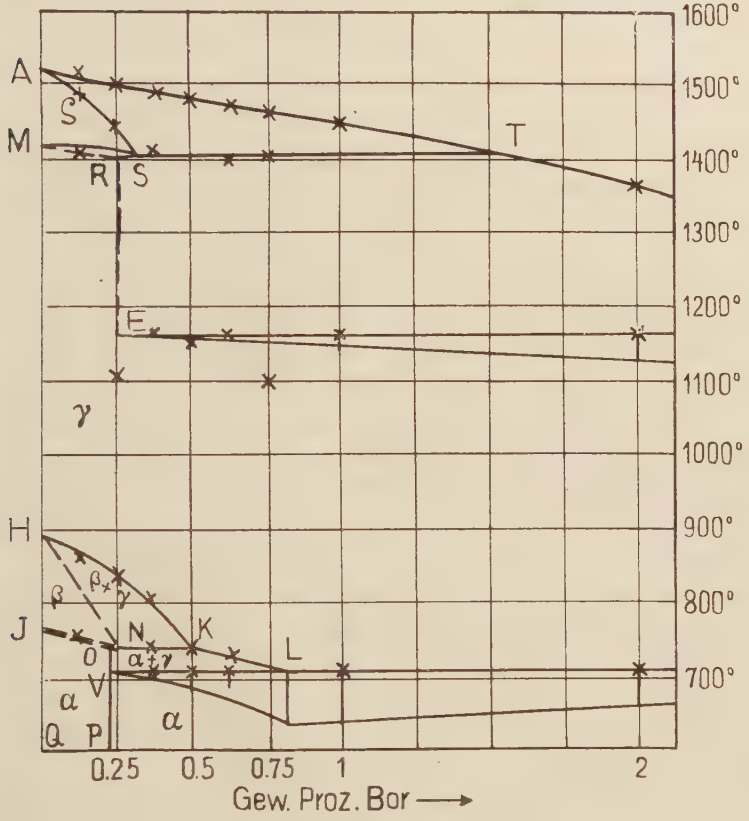

Fig. 2.

Effekten entsprechenden Reaktionen im Diagramm Fig. 2 angedeutet. Der Kurve des Beginnes der Umwandlung des δ-Mischkristalles in γ-Mischkristall MS entspricht eine Kurve des Endes der Umwandlung MR. Bei der Temperatur der Horizontalen RST tritt der gesättigte δ-Mischkristall S mit der Schmelze T in Reaktion, indem er an sie Bor abgibt und sich in den gesättigten γ-Mischkristall R umwandelt.

Das Ende der Kristallisation für die δ-Mischkristalle wird durch die Kurve AS beschrieben, und das Ende der Kristallisation für die γ-Mischkristalle durch die Kurve RE. Für die Lage des Punktes R können keine Hinweise erbracht werden. Der Punkt E ist dadurch bestimmt, daß bis zu seiner Konzentration hin noch kleine, der Horizontalen EF entsprechende Knicke auf den Abkühlungskurven gefunden wurden, und dementsprechend in den Legierungen selbst auch geringe Mengen des Eutektikums B. Zu erwähnen ist noch die Beobachtung, die bei der Legierung mit 0.62 % Bor gemacht wurde. Für diese Legierung sind vier Abkühlungskurven aufgenommen worden, und es ergab sich, daß die Temperatur der Verzögerung auf der Abkühlungskurve, verursacht durch die Kristallisation des Eutektikums B, bei wiederholtem Umschmelzen sank. Auf der ersten Abkühlungskurve lag dieselbe bei 1154°, auf der zweiten Abkühlungskurve lag sie bei 1151°, auf der dritten Abkühlungskurve lag sie bei 1114°, und auf der vierten Abkühlungskurve lag sie bei 1080°, wobei die Deutlichkeit des thermischen Effektes beständig etwas abnahm.

Die Kurve BCD beschreibt die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation der Schmelzen von 4—8.5 % Bor. Auf derselben findet sich zwischen 7 und 7.5 % ein Maximum, bei dessen Temperatur die Verbindung Fe_5B_2 kristallisiert. Der Formel dieser Verbindung würde ein Borgehalt von 7.3 % entsprechen. Dieser Borgehalt fällt zwischen die Grenzen, innerhalb deren das Maximum der Kurve BCD eingeschlossen ist, und die Extrapolation der Haltezeiten bei 1164° ergibt, daß diese bei 7.1 % Bor verschwinden. Ausserdem ergibt sich, daß die Haltezeiten des thermischen Effektes bei 713° bei 7.3 % Bor verschwinden. Nach der thermischen Analyse ist also die Zusammensetzung der Verbindung Fe_5B_2 zwischen 7.1 und 7.3 % Bor, im Mittel 7.2 % Bor, in naher Übereinstimmung mit der Forderung der Formel Fe_5B_2 festgestellt.

Dieser thermische Befund wird durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. Die Legierung mit 6.5 % Bor enthält noch geringe Mengen des Eutektikums B, während die Legierung mit 7.5 % Bor außerordentlich geringe Mengen eines Eutektikums enthält, welches wahrscheinlich mit dem Eutektikum B (vgl. Fig. 3, Tafel I) nicht identisch ist, sondern mit dem Eutektikum, welches die Legierung mit 8.5 % Bor enthält.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen von 0.25 % Bor bis 6.5 % Bor finden sich deutlich ausgeprägte Haltepunkte, deren Temperatur im Mittel $1164° \pm 6°$ beträgt. Das Maximum dieser

Haltezeiten liegt bei 4% Bor. Bei dieser Konzentration schneiden sich auch die Kurven *ATB* und *DCB* (bei der Konstruktion der Kurve *ATB* ist auf den Punkt des Beginnes der Kristallisation bei der Legierung mit 3% Bor keine Rücksicht genommen).

Durch die Umwandlungen des Eisens werden die Strukturen der Legierungen im Allgemeinen verändert. Nach dem Abschrecken von 1100° erhält man aber die Legierungen in Strukturen, welche dem thermischen Befunde, betreffend den Verlauf der Kristallisation entsprechen.

Die Legierungen von 0.25—6.5% Bor enthalten alle dasselbe Eutektikum, dessen Struktur am deutlichsten an Fig. 3 (Tafel I) zu erkennen ist. Dasselbe besteht aus den dunkeln Kristalliten der Verbindung Fe_5B_2 und einer hellen Grundmasse, welche der gesättigte Mischkristall *E* ist. Dieses charakteristische Eutektikum ist auch auf Fig. 11 (Tafel II) und Fig. 1 (Tafel I) deutlich zu erkennen. Auf Fig. 2, 4 und 5 (Tafel I) wurde beim Photographieren des betreffenden Schliffes nicht auf das Eutektikum scharf eingestellt, sondern auf die primären Kristallite. Infolgedessen ist hier die Struktur des Eutektikums nicht deutlich zu erkennen. Jedoch ist hervorzuheben, daß alle diese Schliffe das Eutektikum *B* enthalten.

Außerdem sieht man, daß der primär ausgeschiedene Mischkristall auf den Schliffen mit 1 und 2% Bor (Fig. 11 und 1, Tafel II und I) deutlich abgerundete Formen aufweist. Die Ausscheidung dieser abgerundeten Kristallite erfolgte bei 1440° und 1363°. Die Legierung mit 3% Bor enthält dagegen denselben primär gebildeten Mischkristall in Form von langen Dendriten. Bekanntlich kristallisieren bei höherer Temperatur metallische Kristalle häufig in abgerundeter Form, wenn die Oberflächenspannung die Festigkeit der betreffenden Kristalle überwinden kann[1]. Bei niederen Temperaturen kommt dann die betreffende Kristallart in polyedrischer Form zur Abscheidung, wenn jene Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Auf dem Schliff mit 3% Bor sind zwar die einzelnen Kristallite noch abgerundet, aber unter sich sind sie in Form von Dendriten angeordnet. Wir haben also hier ein Übergangsstadium von der abgerundeten zur polyedrischen Form. Es ist dies ein weiteres Beispiel für den Einfluß der Temperatur auf die Form der primär gebildeten Kristalle.

Die Verbindung Fe_5B_2 bildet, wie man in Fig. 4 (Tafel I) sieht,

[1] Vgl. G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, S. 175.

Kristalle von rhombischem Querschnitt, die sich häufig zu langen Nadeln strecken. Die Legierung mit 6.16 % Bor (Fig. 5, Tafel I) besteht aus diesen, parallel zueinander und senkrecht zur Abkühlungsfläche geordneten langen Nadeln, zwischen denen sich das Eutektikum *B* befindet.

Dasselbe ist betreffs der Legierung mit 7.5 % Bor (Fig. 6, Tafel I) zu sagen: Auch hier bestehen die Kristalle der Verbindung Fe_5B_2 aus langen Nadeln, zwischen denen sich ein von *B* verschiedenes Eutektikum befindet. Dieses Eutektikum ist wahrscheinlich identisch mit dem Eutektikum, welches die Legierung mit 8.5 % Bor enthält.

b) Die Umwandlungen in den kristallisierten Borstählen zwischen 900° und 700°.

Bei dem von mir benutzten Eisen fand ich die Umwandlung des γ-Eisens in β-Eisen zu 895° und die Umwandlung des β-Eisens

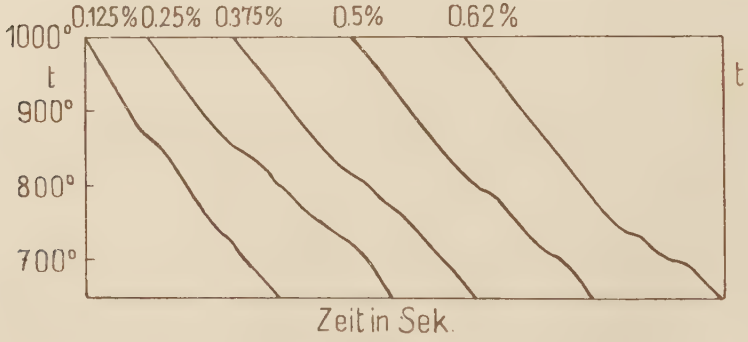

Fig. 3.

in α-Eisen zu 800°. Die letzten Bestimmungen dieser Punkte sind von R. Ruer und K. Kaneko[1] ausgeführt; dieselben fanden 875° bezw. 767°.

Mit wachsendem Borgehalt werden, wie den Abkühlungskurven zu entnehmen ist, die Temperaturen des Beginnes und des Endes der Umwandlungen in den Borstählen in folgender Weise verändert:

In Fig. 3 sind die Abkühlungskurven der Borstähle mit 0.125, 0.25, 0.375, 0.5 und 0.62 % Bor wiedergegeben, und zwar nur für Temperaturen von 1000°—650°.

[1] *Ferrum* **11**, 2 (1913), 33.

Trägt man die Temperaturen der Knicke und Haltepunkte dieser Abkühlungskurven in das Temperaturkonzentrationsdiagramm ein, so erhält man das Diagramm Fig. 2. Die Temperatur des Beginnes der Umwandlung von γ-Eisen in β-Eisen wird durch Zusatz von Bor auf der Kurve HK erniedrigt. Der Kurve des Beginnes der Umwandlung von γ-Eisen in β-Eisen entspricht eine Kurve des Endes dieser Umwandlung HN. Punkte dieser Kurve konnten aus den Abkühlungskurven nicht ermittelt werden. Die Kurve HN ist deshalb gestrichelt gezeichnet.

Die Temperatur des Beginnes der Umwandlung von β-Eisen in α-Eisen wird durch Zusatz von Bor ebenfalls erniedrigt. Die Richtung dieser im Diagramm mit JN bezeichneten Kurve wird durch den Knick bei 760° auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 0.125% Bor bestimmt. Auch dieser Kurve entspricht eine Kurve des Endes der Umwandlung von β-Eisen in α-Eisen. Sie ist im Diagramm mit JO bezeichnet und aus demselben Grunde wie die Kurve HN gestrichelt gezeichnet. Die Existenz der Horizontalen ONK ist sichergestellt durch die Haltepunkte bei 746°, 749° und 747° auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 0.25% bzw. 0.375% bzw. 0.5% Bor. Auf dieser Horizontalen tritt der gesättigte β-Mischkristall N in Reaktion mit dem γ-Mischkristall K, indem er an ihn Bor abgibt, und sich in den gesättigten α-Mischkristall O umwandelt. Auf der Kurve KL scheiden sich aus den γ-Mischkristallen α-Mischkristalle aus. Die Richtung dieser Kurve wird bestimmt durch den Punkt K und durch den Knick bei 730° auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 0.62% Bor.

Bei sämtlichen Legierungen von 0.375—6.5% Bor wurde endlich noch ein Haltepunkt beobachtet, dessen mittlere Temperatur 713° betrug. Dies ist im Diagramm durch die Horizontale VG wiedergegeben. Extrapoliert man aus den Zeitdauern dieser Haltepunkte die Enden der Horizontalen VG, so findet man, wie erwähnt, das eine Ende derselben, den Punkt G, bei 7.3% Bor, und das andere Ende derselben, den Punkt V, bei 0.2% Bor, wenn man durch die Haltepunkte der Legierungen mit 0.75, 0.62, 0.5 und 0.375% Bor eine Gerade legt. Bei dieser Art der Bestimmung des Punktes V kommt derselbe nahezu auf die Senkrechte NP zu liegen. Das Maximum der Zeitdauer der Haltepunkte auf der Horizontalen VG liegt bei dem Punkte $L = 0.8\%$ Bor, in dem die Kurve KL die Horizontale VG schneidet.

Das Feld der γ-Mischkristalle ist nach tieferen Temperaturen

hin von den Kurven HK und KL begrenzt. Im Gegensatz zu Kohlenstoff wird Bor auch von β-Fe und α-Fe in merklichen Mengen gelöst. Nach C. Benedicks[1] bildet sich jedoch auch in den Kohlenstoffstählen ein sehr kohlenstoffarmes α-Eisen bezw. β-Eisen. Die Umwandlungstemperatur des β-Fe in α-Fe wird durch Zusatz von Bor erniedrigt, und die Horizontale OK beginnt nicht beim reinen Eisen, sondern erst bei einem Eisen mit etwa 0.2% Bor. Ebenso beginnt die der Perlit-Horizontalen analoge Horizontale erst bei etwa 0.2% Bor und erstreckt sich bis zur Konzentration der Verbindung Fe_5B_2.

Kühlt man einen γ-Mischkristall mit etwa 0.4% Bor ab, so bilden sich nach Überschreiten der Kurve HK in einzelnen Punkten des Mischkristalles Kerne von β-Mischkristallen, welche wachsen und dabei das überschüssige Bor vor sich herschieben. Wird die Temperatur des Punktes K erreicht, so tritt der gesättigte β-Mischkristall N in Reaktion mit dem γ-Mischkristall K, indem er an ihn Bor abgibt und sich in den gesättigten α-Mischkristall O umwandelt. Nachdem schließlich der Borgehalt des Restes der γ-Mischkristalle bis zum Punkt L auf 0.8% Bor gewachsen ist, ist der Mischkristall nicht nur an β- bezw. α-Mischkristallen gesättigt, sondern noch an einem zweiten Körper, dessen Löslichkeitskurve die von L aus in Richtung nach E verlaufende Linie ist. Bei weiterer Wärmeentziehung zerfällt der Mischkristall L in den gesättigten α-Mischkristall V und in die Verbindung Fe_5B_2.

Es liegt nahe, die beschriebenen thermischen Befunde in voller Analogie mit der früheren Auffassung der entsprechenden Reaktionen bei den Kohlenstoffstählen zu deuten. Man nahm bis vor kurzem an, daß der an Kohlenstoff gesättigte γ-Mischkristall in Ferrit und Cementit zerfalle, und hielt diesen Perlit-Cementit für identisch mit dem aus den Schmelzen gebildeten Cementit. Dementsprechend nahm man an, daß im Eisen-Kohlenstoffdiagramm der dem Punkte E analoge Punkt mit dem L analogen Punkte durch die Löslichkeitskurve des Cementits in γ-Eisenmischkristall verbunden ist, daß sich also aus dem gesättigten γ-Eisenmischkristall, der aus den Schmelzen kristallisiert, bei der Abkühlung Cementit ausscheidet, und daß im Punkte L der gesättigte γ-Eisenmischkristall in Ferrit und Cementit zerfällt. Während bei den Kohlenstoffstählen die Löslichkeit des Cementits in γ-Eisenmischkristall mit

[1] Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone, Upsala 1904.

sinkender Temperatur abnimmt, weil hier der Punkt E bei höherem Kohlenstoffgehalt liegt, also der Punkt L, finden wir bei den Borstählen die umgekehrten Verhältnisse. Dementsprechend müßte der gesättigte γ-Eisenmischkristall E bei seiner Abkühlung aus dem ihn umgebenden Eutektikum die Verbindung Fe_5B_2 aufnehmen, und dadurch borreicher werden, bis er etwa 0.8 % Bor enthält. Nun ist nicht zu erwarten, daß diese Boraufnahme entsprechend dem Lösungsgleichgewicht von Fe_5B_2 und dem gesättigten γ-Eisenmischkristall E verläuft, da sonst die Diffusion von Fe_5B_2 aus dem Eutektikum in den primär ausgeschiedenen γ-Eisenmischkristall sehr schnell verlaufen müßte. Dementsprechend wäre zu erwarten, daß die γ-Mischkristalle mit mehr als 0.25 % Bor an Bor ungesättigt sind, und daß infolgedessen keiner von ihnen sich bei 713° vollständig in den eisenreichen Mischkristall V und in die Verbindung Fe_5B_2 spaltet, daß also nach vollzogener Umwandlung ein γ-Eisenmischkristallit nur zum Teil eine perlitische Struktur haben sollte. In der Tat findet man, daß in den Legierungen von 0.25—1 % Bor die primär aus den Schmelzen sich gebildeten Kristalle ein perlitähnliches Strukturelement enthalten, dessen Menge aber immer geringer ist, als sie sein müßte, wenn die betreffenden γ-Mischkristalle wirklich an Bor gesättigt wären. In Fig. 8 (Tafel I) sieht man einzelne Perlitinseln von sehr feiner lamellarer Struktur, welche aber bei 180facher Vergrößerung noch nicht aufgelöst sind, bei 360facher Vergrößerung jedoch eine deutlich lamellare Struktur erkennen lassen. In Fig. 9 (Tafel II) sieht man neben den dunklen Adern, bestehend aus dem Eutektikum B, ebenfalls kleine perlitische Inseln. In der Legierung mit 0.75 % Bor (Fig. 10, Tafel II) ist der Borperlit in den primär ausgeschiedenen Kristalliten dunkler gefärbt, als in den anderen Legierungen, und tritt daher deutlicher hervor. Er unterscheidet sich in seinem Aufbau deutlich von dem Eutektikum B, welches von dunklerer Färbung ist, und in Adern den zentralen Kristalliten umgibt, der drei perlitische Einschlüsse enthält. Schließlich sind auch in der Legierung mit 1 % Bor perlitische Inseln in den primär ausgeschiedenen Kristalliten zu erkennen. Eine solche größere Insel sieht man in der Mitte am unteren Rande der Fig. 11 (Tafel II), und über derselben sind noch mehrere kleinere perlitische Inseln zu erkennen. Die zwei großen Einschlüsse an der rechten Seite der Figur und im linken oberen Teil derselben sind das Eutektikum B.

Es muß aber betont werden, daß die primär ausgeschiedenen

Kristalle in den Legierungen mit 2 und 3% Bor keine Einschlüsse von Borperlit enthalten. Ob hier die Verbindung Fe_5B_2 sich in das Eutektikum *B* hin abgeschieden hat, oder ob die betreffenden primären Kristalle übersättigt sind, oder ob durch irgend welche Beimengungen die Borperlitbildung in ihnen verhindert wird, mag dahingestellt bleiben.

Jedenfalls darf man annehmen, daß nicht der Zerfall der γ-Eisenmischkristalle in Fe_5B_2 und den gesättigten eisenreichen Mischkristall *V* die führende Reaktion ist, welche die thermischen Effekte bei 713° verursacht, sondern daß als führende Reaktion hier die Umwandlung des γ-Eisenmischkristalles in den α-Eisenmischkristall zu betrachten ist. Denn wenn durch Ausscheidung des Borperlites die Reaktion auf der Linie *HKL* eingeleitet werden würde, so müßte der γ-Eisenmischkristall an der Verbindung Fe_5B_2 gesättigt sein. Da aber bei der Abkühlung der γ-Eisenmischkristalle mit mehr als 0.25% Bor diese Sättigung wahrscheinlich nicht ein tritt, wohl aber die Umwandlung, so kann als führende Reaktion nicht die Ausscheidung von Borperlit infolge von Übersättigung des γ-Eisenmischkristalles mit Fe_5B_2 angesprochen werden, sondern man hat die Bildung der Umwandlungszentren von β- resp. α-Eisenmischkristall in den borhaltigen γ-Eisenmischkristallen als den führenden Prozeß zu betrachten[1]. Hierfür spricht auch, daß der Borperlit seiner Verteilung nach sehr wohl als das bei der Umwandlung der γ-Eisenmischkristalle sekundär entstandene Strukturelement aufgefaßt werden kann, welches sich erst gebildet hat, nachdem in den γ-Eisenmischkristallen die Kerne des α-Eisens sich gebildet haben, und borreichere Partien bei ihrer Bildung zusammengedrängt haben, in denen schließlich der perlitische Zerfall eingetreten ist.

Diese Deutung der Reaktion bei 713° setzt, wie betont, voraus, daß der Borperlit wirklich die Verbindung Fe_5B_2 enthält. Für diese Annahme kann angeführt werden, daß der Borperlit beim Ätzen mit alkoholischer Pikrinsäure sich ganz ähnlich, wie die Verbindung Fe_5B_2, in charakteristischer Weise braun färbt. Für den Cementit im Kohlenstoffperlit ist bekanntlich durch die Untersuchung von Meuthen[2] gezeigt worden, das der Wärmeinhalt des Perlites größer ist, als die Summe der Wärmeinhalte des in ihm enthaltenen Cementits und Ferrits. Hieraus folgt, daß der primär gebildete Cementit (Fe_3C) mit dem harten Strukturelement des Perlites, das

[1] Vgl. G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, S. 255.

[2] *Ferrum*, **10** (1912), 1.

bisher ebenfalls als Cementit angesprochen wurde, nicht identisch ist[1]. Es ist natürlich nicht notwendig, daß das, was für den Kohlenstoffperlit und den Kohlenstoffcementit gilt, auch für die analogen Strukturelemente der Borstähle gelten muß.

Es wäre noch eine andere Auffassung über die Reaktion bei 713° zulässig. Man könnte annehmen, daß sich aus dem gesättigten γ-Eisenmischkristall L nicht die Verbindung Fe_5B_2 ausscheidet, sondern entweder eine andere Verbindung, oder eine polymorphe Form der Verbindung Fe_5B_2. Wenn das der Fall wäre, so dürften wir die Punkte E und L nicht durch eine Sättigungskurve verbinden. Der Umstand, daß auch der Mischkristall L nicht vollständig, sondern nur zu etwa $^1/_5$ in Borperlit zerfällt, sowie der, daß die primär ausgeschiedenen Kristalle in allen anderen Borstählen von 0.25—7.5 % durchweg zu wenig Borperlit enthalten, könnte dahin gedeutet werden, daß sich an Bor übersättigte α-Eisenmischkristalle nebst Borperlit bei der betreffenden Reaktion bilden. Die Annahme, daß die Borperlitbildung nicht vollständig wird infolge der Neigung des α-Eisens, mit Bor übersättigte Mischkristalle zu bilden, würde folgende Beobachtung erklären: Erhitzt man die Borstähle mit 0.5 bis 0.75 % Bor, nachdem man sie auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wieder auf 700°, so zerfallen die großen, primär gebildeten Kristallite in kleinere Kristallite (vgl. Fig. 12, Tafel II). Der Borperlit der primären Kristallite bleibt hierbei erhalten, und seine Menge ändert sich nicht merklich. In der Figur sind die dunkel schattierten kleinen Kristallite durch Borperlit dunkler gefärbt. Man könnte diese Erscheinung dahin deuten, daß die an Bor übersättigten α-Eisenmischkristalle bei längerem Erhitzen unter Ausscheidung von Borperlit zerfallen. Nimmt man aber an, daß der Perlit—Bor—Cementit identisch mit der Verbindung Fe_5B_2 ist, so dürfte man auch annehmen, daß sich bei der Umwandlung bei 713° nicht das gewöhnliche stabile α-Eisen gebildet hat, sondern eine instabile Form desselben, in welcher beim Wiedererhitzen sich die Kerne des stabilen α-Eisens bilden. Auch diese Annahme würde der oben beschriebenen Beobachtung des Zerfalles der α-Eisenmischkristalle beim Wiedererhitzen gerecht.

Um über die zwei möglichen Annahmen, daß die Kristalle des γ-Eisenmischkristalles übersättigt oder ungesättigt an Bor sind, zu entscheiden, wurde die Legierung mit 0.75 % Bor vier Stunden lang

---

[1] Vgl. G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, S. 254.

auf 800° erhitzt, und dann sehr langsam im Verlauf von einer Stunde von 800° bis 650° gekühlt. Wenn die γ-Eisenmischkristalle dieser Legierung an Bor übersättigt sind, so müßte ein Teil desselben aus den Kristallen hinausdiffundieren, und die Borperlitmenge nach der Abkühlung derselben in ihnen abnehmen. Wenn aber der γ-Eisenmischkristall ein ungesättigter wäre, so müßte derselbe Bor aus dem ihn umgebenden Eutektikum aufnehmen, und die Perlitmenge müßte nach der Abkühlung des nunmehr gesättigten Mischkristalles in der Weise zunehmen, daß der ganze gesättigte Mischkristall L aus Borperlit besteht.

Das Resultat dieses Versuches ist in Fig. 13 (Tafel II) zu sehen: In den primären Kristalliten, welche den oben erwähnten Zerfall in kleinere Kristallite zeigen, ist nunmehr Borperlit überhaupt nicht mehr zu erkennen. Man muß also auf Grund dieses Versuches annehmen, daß die bei gewöhnlicher Kühlung entstandenen Borstähle, nach dem Zusammenschmelzen im Kohlerohrkurzschlußofen, mit mehr als etwa 0.3% Bor übersättigte γ-Eisenmischkristalle enthalten, welche bei der Erhitzung auf eine hinreichende Temperatur einen Teil ihres Borgehaltes den sie umgebenden eutektischen Massen abgeben. Dementsprechend müßten nach langsamerer Kühlung die Umwandlungen in den Borstählen mit mehr als 0.25% Bor bei tieferen Temperaturen eintreten, d. h. die Punkte K und L müßten sich mit abnehmender Geschwindigkeit der Kühlung von etwa 1100° an zu geringeren Borkonzentrationen verschieben. Wenn hierbei der Punkt L in die Nähe des Punktes V fällt, so würde die Menge von Fe_5B_2 in den α-Eisenmischkristallen sehr gering werden, so gering, daß die Anwesenheit sehr dünner Lamellen von Fe_5B_2 mikroskopisch schwer festzustellen ist.

c) Die Wirkung schneller Kühlung.

Um die Wirkung des Abschreckens auf die Struktur der Borstähle zu untersuchen, wurden die Reguli bei 1100° in Wasser geworfen, und dann ihre Schliffflächen mit alkoholischer Pikrinsäure geätzt. Nach Wirkung dieses Ätzmittels erhält man Bilder, welche sich von denen der langsam abgekühlten Legierungen dadurch unterscheiden, daß in den abgeschreckten Borstählen der Borperlit nicht mehr zu finden ist. Die Größe der Kristallite bleibt dieselbe. Ätzt man dagegen die abgeschreckten Borstähle mit dem von W. Kurbatow[1] empfohlenen martensitischen Ätzmittel (einer Lösung von

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1905), 1524. *Chem. Centrbl.* **1905** I, 839.

4 % konzentrierter Salpetersäure in Isoamylalkohol), so erkennt man, daß die Stähle mit 0.125 und 0.25 % Bor eine große Menge von sehr kleinen Körnern enthalten (vgl. Fig. 14, Tafel II). Beim Ätzen der Stähle mit 0.375—2 % Bor treten in den primär ausgeschiedenen Kristalliten deutlich die Umrisse von vielen Kristallnadeln auf (vgl. Fig. 15 u. 16, Tafel II). Diese Struktur ähnelt sehr der bei den Kohlenstoffstählen bekannten martensitischen Struktur. Daß ein dem Kohlenstoffaustenit analoger Boraustenit in den abgeschreckten Borstählen sich nicht findet, ist darauf zurückzuführen, daß im γ-Eisen sehr viel weniger Bor als Kohlenstoff gelöst wird, und infolgedessen eine Konzentration, welche bei den Kohlenstoffstählen die Bildung der Kristallisationszentren des Martensites verhindert, bei den Borstählen gar nicht erreicht wird.

Der Ferromagnetismus der Borstähle.

Wie erwähnt, bestand keine der untersuchten Legierungen aus einem dem Austenit analogen Strukturelement. Dementsprechend war zu erwarten, daß nicht nur die langsam gekühlten, sondern auch die abgeschreckten Reguli ferromagnetisch waren. Diese Annahme wurde durch Versuche mit der Magnetnadel bestätigt: Sämtliche Reguli von 0 bis 8.5 % Bor erwiesen sich als ferromagnetisch, und zwar übten sie ziemlich dieselbe starke Wirkung auf die Magnetnadel aus.

Bemerkenswert ist noch, daß auch die Verbindung Fe_5B_2 ferromagnetisch ist. Es ist dies eine Bestätigung der von Tammann[1] aufgestellten Regel, welche aussagt, daß Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit anderen Metallen in der Regel nicht ferromagnetisch sind, während die Verbindungen des Eisens, des Kobalts und des Nickels mit Elementen metalloider Natur, besonders die am ferromagnetischen Metalle reichsten Verbindungen, noch ferromagnetisch sind.

Die Härte der Borstähle.

Die Härte der Borstähle wurde nach der Mohsschen Skala bestimmt:

Der Härtegrad der abgeschreckten Reguli von 0.125—4 % Bor beträgt 5—6. Von den langsam abgekühlten Legierungen haben

[1] *Lehrbuch der Metallographie*, S. 318.

diejenigen mit 0.125, 2, 3 und 4 % Bor ebenfalls den Härtegrad 5—6. Die langsam abgekühlten Legierungen von 0.25 bis 1 % Bor, d. h. diejenigen Legierungen, welche Borperlit enthalten, haben dagegen den Härtegrad 6—7. Die Borstähle mit Borperlit sind also härter als die Stähle, die kein Borperlit enthalten. Demnach liegen die Verhältnisse hier umgekehrt, wie bei den Kohlenstoffstählen, welche bekanntlich dadurch gehärtet werden, daß man durch Abschrecken die Bildung von Perlit verhindert oder vermindert. Nach Zusatz von mehr als 4 % Bor, d. h. sobald die Verbindung Fe_5B_2 als primäres Strukturelement auftritt, nimmt die Härte der Legierungen ganz rapide zu. Bei 5 % Bor beträgt sie 6—7 und bei 6.16 % Bor 7—8. Die Legierungen mit 7.5 und 8.5 % Bor greifen Korund noch deutlich an, werden allerdings selbst auch von Korund schwach geritzt. Man kann also sagen, daß ihr Härtegrad etwas mehr als 9 beträgt. Die ungewöhnlich hohe Härte der Verbindung Fe_5B_2 ist offenbar der Grund dafür, daß die borperlithaltigen Stähle härter sind als dieselben Stähle mit martensitischer Struktur.

Zusammenfassung.

1. Das Zweistoffsystem Eisen—Bor wurde in dem Konzentrationsbereiche 0—8.5 % Bor eingehend untersucht.

2. Die Borstähle zeigen in ihrem thermischen Verhalten und in ihrer Struktur bemerkenswerte Analogien, aber auch Unterschiede mit den Kohlenstoffstählen.

3. Die Existenz der Verbindung Fe_5B_2, als der eisenreichsten Eisen-Borverbindung, wurde sichergestellt. Ihr Schmelzpunkt ist 1351 °.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Lebenslauf.

Ich, Gerhard Hannesen, wurde am 26. Oktober 1888 zu Ruhrort geboren.

Von Ostern 1894 bis 1897 besuchte ich die Volksschule und von Ostern 1897 bis 1906 das Realgymnasium meiner Vaterstadt. Ostern 1906 bestand ich die Reifeprüfung und bezog die Universität Göttingen, um mich dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften zu widmen. Ostern 1908 verließ ich Göttingen und studierte das Sommersemester in München. Michaelis 1908 kehrte ich nach Göttingen zurück, um jetzt Chemie zu studieren. Im Februar 1911 bestand ich das chemische Verbandsexamen.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Göttingen: Bousset, Fischer, Hilbert, v. Hoffmann, Kötz, Minkowski †, Riecke, Schwarzschild, Tammann, Verworn, Vogel, Wallach, Wiechert, Zsigmondy.

In München: v. Baeyer, Doehlemann, Hofmann, Pauly, v. Sicherer.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Danke verpflichtet.

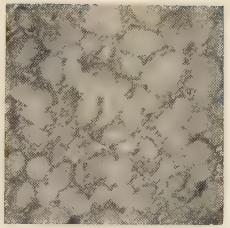

Fig. 1.
98 % Fe + 2 % B
Alkoholische Pikrinsäure.
68× vergrößert.

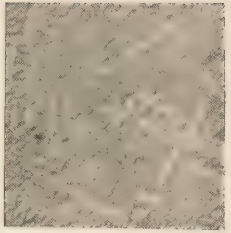

Fig. 2.
97 % Fe + 3 % B
Alkoholische Pikrinsäure
68× vergrößert.

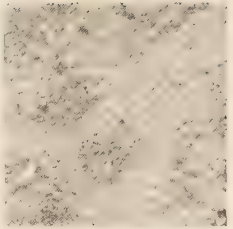

Fig. 3.
96 % Fe + 4 % B
Alkoholische Pikrinsäure.
68× vergrößert.

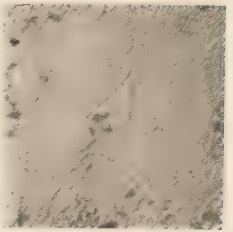

Fig. 4.
95 % Fe + 5 % B
Alkoholische Pikrinsäure.
68× vergrößert.

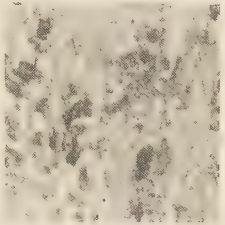

Fig. 5.
93.84 % Fe + 6.16 % B
Alkoholische Pikrinsäure.
68× vergrößert.

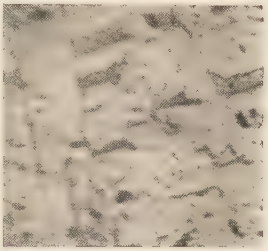

Fig. 6.
92.5 % Fe + 7.5 % B
Alkoholische Pikrinsäure.
68× vergrößert.

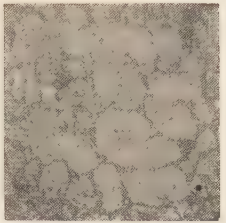

Fig. 7.
91.5 % Fe + 8.5 % B
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

Fig. 8.
99.75 % Fe + 0.25 % B
langsam abgekühlt.
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

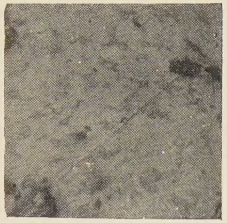

Fig. 9.
99.5 % Fe + 0.5 % B
langsam abgekühlt.
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

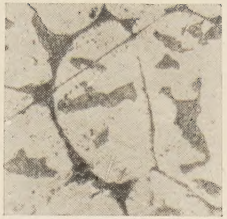

Fig. 10.
99.25 % Fe + 0.75 % B
langsam abgekühlt.
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

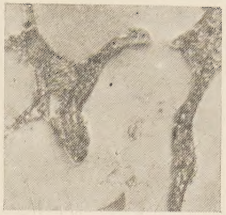

Fig. 11.
99.0 % Fe + 1.0 B
langsam abgekühlt.
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

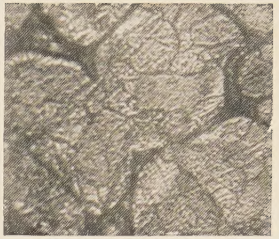

Fig. 12.
99.25 % Fe + 0.75 % B
6 Stund. auf 700° exponiert,
dann langsam abgekühlt.
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

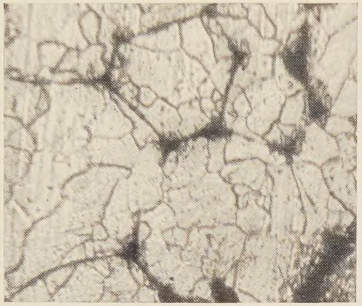

Fig. 13. 99.25 % Fe + 0.75 % B
4 Stunden auf 800° exponiert,
dann sehr langsam abgekühlt.
Alkoholische Pikrinsäure.
180× vergrößert.

Fig. 14.
99.75 % Fe + 0.25 % B
Bei 1100° abgeschreckt.
HNO_3 in Isoamylalkohol.
180× vergrößert.

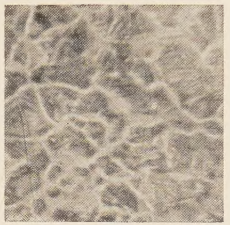

Fig. 15.
99.625 % Fe + 0.375 % B
Bei 1100° abgeschreckt.
HNO_3 in Isoamylalkohol.
180× vergrößert.

Fig. 16.
99.5 % Fe + 0.5 % B
Bei 1100° abgeschreckt.
HNO_3 in Isoamylalkohol.
180× vergrößert.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.